

PATENT
Docket No. 2298/3

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

APPLICANTS : Hideki ITO et al.
SERIAL NO. : 09/492,173
FILED : 27 January 2000
FOR : HEAT SHRINKABLE POLYESTER FILM
GROUP ART UNIT : 3727

ASSISTANT COMMISSIONER
FOR PATENTS
Washington, DC 20231

CLAIM TO CONVENTION PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

SIR:

Applicants hereby claim the Convention Priority Dates of the following
Japanese Patent Applications:

No. 11-020836 filed on 28 January 1999.

No. 11-060898 filed on 08 March 1999

No. 11-117338 filed on 23 April 1999

No. 11-117339 filed on 23 April 1999

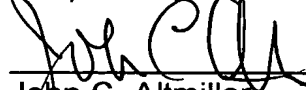
No. 11-117340 filed on 23 April 1999

To complete the claim to the Convention Priority Dates of said Japanese
Patent Applications, a certified copy of each such application is submitted herewith.

Dated: 10 April 2000

KENYON & KENYON
1500 K Street, N.W., Suite 700
Washington, DC 20005
Tel: (202) 220-4200
Fax: (202) 220-4201
324912/2298/3

Respectfully submitted,


John C. Altmiller
(Reg. No. 25,951)



(Translation)

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

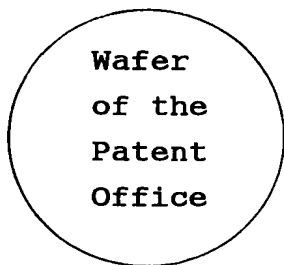
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : January 28, 1999

Application Number : Heisei 11

Patent Appln. No. 020836

Applicant(s) : TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA



December 17, 1999

Takahiko KONDO

Commissioner,
Patent Office

Seal of
Commissioner
of
the Patent
Office

Appln. Cert. No.

Appln. Cert. Pat. Hei 11-3087849



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 1月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第020836号

出 願 人

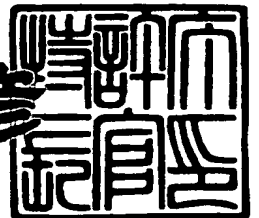
Applicant (s):

東洋紡績株式会社

1999年12月17日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3087849

【書類名】 特許願

【整理番号】 J199108021

【提出日】 平成11年 1月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29C 61/06

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

 【氏名】 橋本 正敏

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

 【氏名】 多保田 規

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬山工場内

 【氏名】 御子 勉

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100078282

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山本 秀策

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 001878

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9709796

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 キャップシール用熱収縮性ポリエステル系フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、該ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 7 0℃・処理時間 5 秒で 1 0～4 0％であり、9 5℃・5 秒で 5 0％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、9 5℃・5 秒で 1 0％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 9 5％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 2】 熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 9 7％以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 3】 熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 9 9％以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 4】 熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 9 9. 5％以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 5】 前記ラベルが、矩形状フィルムの両端部どうしを接着して円筒状に形成されている請求項 1～4 のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 6】 前記接着部が、矩形状フィルムから形成された円筒状のラベルの接着部であって、四角形状フィルムの両端部どうしを重ねあわせて接着して形成されている請求項 1～5 のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 7】 キャップシール用熱収縮性ポリエステル系フィルムである請求項 1～6 のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかの項に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムから形成されるキャップシール用ラベル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、ボトル容器（例えば牛乳ビン）などのキャップシール用ラベル用であって、収縮によるラベルの接着部（背張り部）の保持率が高く、かつ収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、飲料類、食料品等のボトル等の容器類について、その栓または蓋にキャップシールと称するものが施されている。キャップシールを施す目的は、装飾性を付与するためだけでなく、毒物等の混入防止のためである。キャップシール用ラベル用には、通常のラベル用と同様に、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等からなる熱収縮性フィルムが主として用いられていたが、ポリ塩化ビニルについては、近年、廃棄時に焼却する際の塩素系ガス発生が問題となり、ポリエチレンについては、印刷が困難である等の問題がある。さらに、PETボトルの回収リサイクルにあたっては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン等のPET以外の樹脂のラベルは分別する必要がある。このため、これらの問題の無いポリエステル系の熱収縮性フィルムのキャップシール用ラベル用への適用が望まれる。

【0003】

キャップシールには、所定の寸法の熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成したラベルを使用する。

【0004】

キャップシールは、上記のチューブ状体を切断したラベルを直接、容器にかぶせて収縮させる方法と、まず、金属製の型にかぶせて収縮させ、プリフォームを成形し、このプリフォームを容器にかぶせてさらに収縮させる方法の2種類が一般的である。いずれの方法の場合も、ラベルを熱収縮した時に、ラベルの接着部

(背張り部) がはがれることは望ましくなく、接着部のはがれが生じると生産性が非常に低下する。

【0005】

また、ラベルを熱収縮した時のラベルの形状に関する特性が重要である。すなわち、ラベルの収縮不足や、シワ、収縮斑、歪み、および飛び上りの発生は望ましくない。特に食料品用容器の場合、水分を嫌う場合が多いことから、熱収縮は、熱風による場合が一般的であり、スチームによる場合より、熱効率が悪く、このため、収縮不足、シワ、収縮斑、歪みの発生が起こり易い。

【0006】

また、キャップシール用ラベルでは、印刷を施さずに使用する場合が多いため、熱収縮性フィルムの透明性も要求される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、その目的とするところは、ボトル容器などのキャップシール用ラベル用の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、収縮による接着部(背張り部)の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40%であり、95℃・5秒で50%以上であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10%以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が95%以上であることを特徴とし、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0010】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを構成成分とするポリエステルと、ポリエステル系エラストマーとを含有するポリエステル組成物から好ましく作製される。該ポリエステル組成物は、ポリエステルを50～99.9重量%含有し得、ポリエステル系エラストマーを0.1～50重量%含有し得る。

【0011】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、上記ポリエステル組成物から得られる未延伸フィルムを、ポリエステルの $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸して作製され得る。

（ポリエステル）

該ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、および脂環式ジカルボン酸等が挙げられる。

【0012】

脂肪族ジカルボン酸（例えばアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等）を含有する場合、含有率は3モル%未満（使用する全ジカルボン酸成分に対して、以下同じ）であることが好ましい。これらの脂肪族ジカルボン酸を3モル%以上含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、高速装着時のフィルム腰が不十分である。

【0013】

また、3価以上の多価カルボン酸（例えば、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等）は含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらの多価カルボン酸を含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0014】

本発明で使用するポリエステルを構成するジオール成分としては、エチレング

リコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール；1，4-シクロヘキサジメタノール等の脂環式ジオール、芳香族ジオール等が挙げられる。

【0015】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いるポリエステルは、炭素数3～6個を有するジオール（例えばプロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール等）のうち1種以上を含有させて、ガラス転移点（ T_g ）を60～75℃に調整したポリエステルが好ましい。

【0016】

また、収縮仕上り性が特に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとするためには、ネオペンチルグリコールをジオール成分の1種として用いることが好ましい。好ましくは15～25モル%である（使用する全ジオール成分に対して、以下同じ）。

【0017】

炭素数8個以上のジオール（例えばオクタンジオール等）、又は3価以上の多価アルコール（例えば、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン等）は、含有しないことが好ましい。好ましくは3モル%以下である。これらのジオール、又は多価アルコールを含有するポリエステルを使用して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、必要な収縮率を達成しにくくなる。

【0018】

該ポリエステルは、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールはできるだけ含有しないことが好ましい。特にジエチレングリコールは、ポリエステル重合時の副生成成分のため、存在しやすいが、本発明で使用するポリエステルでは、ジエチレングリコールの含有率が4モル%未満であることが好ましい。

【0019】

なお、上記酸成分、ジオール成分の含有率は、2種以上のポリエステルを混合して使用する場合、ポリエステル全体の酸成分、ジオール成分に対する含有率で

ある。混合後にエステル交換がなされているかどうかにはかわらない。

上記ポリエステルは、いずれも従来の方法により重合して製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法、ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法などを用いて、ポリエステルが得られる。重合は、回分式および連続式のいずれの方法で行われてもよい。

(ポリエステル系エラストマー)

本発明において使用されるポリエステル系エラストマー（ポリエステル系ブロック共重合体）とは、高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）と分子量400以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）からなるポリエステル系ブロック共重合体であり、かつこれらのセグメントが、高融点結晶性ポリエステルセグメントは、その構成成分だけで高重合体を形成した場合の融点が200℃以上であり、低融点軟重合体セグメントは、その構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下であるような共重合体をいう。

【0020】

高融点結晶性ポリエステルセグメント（ハードセグメント）は、その構成成分だけで繊維形成性高重合体としたときに融点が200℃以上のものである。

【0021】

高融点結晶性ポリエステルセグメントは、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の残基と、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、2,2-ジメチルトリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、p-キシレングリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリエステル；あるいはp-(β-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、p-オキシ安息香酸ピバロラク톤等のオキシ酸の残基からなるポリエステル；あるいは1,2-ビス(4,4'-ジカルボキシメチルフェノキシ)エタン、ジ(4-カルボキシフェノキシ)エタン等の芳香族エーテルジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とから

なるポリエーテルエステル；あるいはビス（N-パラカルボエトキシフェニル）テレフタルイミド等の芳香族アミドジカルボン酸の残基と上記の脂肪族、芳香族、または脂環族ジオールの残基とからなるポリアミドエステルなどを示すことができる。

【0022】

さらに、上記のジカルボン酸の残基および／またはジオールの残基を2種以上使用した共重合ポリエステルなども使用することができる。

【0023】

分子量400以上の低融点軟重合体セグメント（ソフトセグメント）は、ポリエステル系ブロック共重合体中で実質的に非晶の状態を示すものであり、該セグメントの構成成分だけで測定した場合の融点ないし軟化点が80℃以下のものである。

【0024】

該低融点軟重合体セグメントの分子量は、400～8000、好ましくは700～5000である。

【0025】

またポリエステル系エラストマー中の低融点軟重合体セグメントの割合は1～90重量%であるのが好ましい。特に好ましい割合は5～80重量%である。

【0026】

代表的な低融点軟重合体セグメントとしては、ポリエチレンオキサイドグリコール、ポリプロピレンオキサイドグリコール、ポリテトラメチレンオキサイドグリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体のグリコール、エチレンオキサイドとテトラヒドロフランとの共重合体のグリコール等のポリエーテル、またはポリネオペンチルアゼレート、ポリネオペンチルアジペート、ポリネオペンチルセバケート等の脂肪族ポリエステル、またはポリ-ε-カプロラク톤等のポリラクトンなどを示すことができる。

【0027】

ポリエステル系エラストマーとしては、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルとの相溶性の点から、ポリ-ε-カプロラク톤等のポリラク톤を

ソフトセグメントに用いたポリエステル系エラストマーが特に好ましい。ポリエステル系エラストマーとポリエステルの相溶性が良いほうが、フィルムの透明性が良好となり、ラベルの接着部（背張り部）の接着性も良好となる。

【0028】

ポリエステル系エラストマーは、ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル組成物中に、0.1～50重量%、好ましくは0.1～30重量%、特に好ましくは5～30重量%含有される。

【0029】

ポリエステル系エラストマーの含有量が0.1重量%未満または50重量%より多い場合は、本発明のポリエステル系フィルムから形成されるラベルの接着部（背張り部）の接着性が悪くなり好ましくない。

【0030】

本発明で使用するポリエステル組成物には、さらに、熱収縮性フィルムの易滑性を向上させるために、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウムなどの無機滑剤、また例えば、長鎖脂肪酸エステルなどの有機滑剤を含有させるのも好ましい。また、必要に応じて、安定剤、着色剤、酸化防止剤、消泡剤、静電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤を含有させてもよい。

【0031】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、温水中で無荷重状態で処理して収縮前後の長さから、熱収縮率＝ $\left(\frac{\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}}{\text{収縮前の長さ}} \right) \times 100 (\%)$ の式で算出したフィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度70℃・処理時間5秒で10～40%であり、好ましくは20～40%であり、95℃・5秒で50%以上であり、好ましくは50～70%であり、主収縮方向と直交する方向において、95℃・5秒で10%以下であり、好ましくは8%以下であり、より好ましくは6%以下である。

【0032】

主収縮方向の温湯収縮率が70℃・5秒で10%未満の場合は、低温収縮性が不足し、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、40%を越える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がりが発生し好ましくない。

【0033】

95℃・5秒の収縮率は好ましくは50～70%であり、50%未満の場合は、収縮温度を高くする必要があり好ましくない。一方、70%を越える場合は、加熱収縮後もさらに収縮する力があるため、ラベルが飛び上がりやすくなる。

【0034】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから形成した接着部（背張り部）を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が97%以上であり、好ましくは99%以上であり、より好ましくは99.5%以上である。

【0035】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムから作製したラベルの圧縮強度が300g以上であることが好ましい。さらに好ましくは400g以上である。圧縮強度はフィルムの厚みにより影響を受けるが、高速装着機械適性上、300g以上であることが必要であり、300g未満の場合、ラベル装着不良の問題を生ずる可能性がある。

【0036】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚みは、特に限定するものではないが、ラベル用熱収縮性フィルムとして10～200μmが好ましく、20～100μmがさらに好ましい。

【0037】

キャップシール用のラベルは、上記のように、所定の寸法の熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これをさらに切断して作成する。接着の方法としては、限定されないが、例えば、ポリエステル系フィルムの接合面の少なくとも片面に、溶剤または膨潤剤を塗布し、乾燥する前に接合する。

【0038】

上記の方法において用いる溶剤または膨潤剤のうち特に推奨されるハロゲン化炭化水素系溶剤とは、以下に述べるような低沸点溶剤を包含するものである。即ち脂肪族及び芳香族ハロゲン化炭化水素からなり、沸点が200℃以下で、20℃における蒸気圧が5mmHg以上、特に高速加工を考えれば沸点が150℃以

下、20℃における蒸気圧が30 mmHg以上のものが好ましい。

【0039】

上記の実例としては、塩化メチレン、クロロホルム、2塩化アセチレン、ジ塩化エチリデン、ジ塩化エチレン、1, 1, 1-トリクロルエタン、1, 1, 2-トリクロルエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン、トリクロロエチレン、ジ塩化プロピレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素や、オルソ-ジクロルベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等の溶剤が挙げられる。もちろんこれらに限定されるものではなく、本発明のポリエステル組成物を溶解し得て、かつ上記の如き沸点と蒸気圧を有する溶剤が有利である。なおハロゲン化炭化水素系溶剤以外の適用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；フェノール、メタクレゾール等のフェノール類；ベンジルアルコール等のアルコール類；ニトロベンゼン類等のニトロ炭化水素、アセトニトリル等のニトリル類、ノルマルブチルアミン、ピリジン、モルホリン等のアミン類等の窒化化合物；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルシクロヘキサン等のケトン類；ジオキサン等のグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン等のフラン類等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸ノルマルブチル、酢酸モノエチル等のエステル類；ギ酸、酢酸、フルオロ酢酸等の有機酸類；硫酸、硝酸等の無機酸類；二硫化炭素等の硫黄誘導体；N, N-ジメチルホルムアミド等が使用され、特に揮発性の高いものが好適である。なおエーテル系溶剤の中で特に有用なのはジオキサンである。

【0040】

溶剤ないし膨潤剤は、好ましくは溶解度指数が8.0～13.8の範囲内にあるものがよいが、この範囲に限定されるものではない。別の見方をすれば溶剤ないし膨潤剤は、5 cm×1 cm×40 μmのポリエステル系フィルムを23℃で10秒間浸漬したときの膨潤度が1%以上のものがよいが、これに限定されるものではない。

【0041】

膨潤度 = $(A - B) / B \times 100 (\%)$

A：浸漬後のフィルム厚さ

B : 浸漬前のフィルム厚さ

上記の溶剤、膨潤剤はあくまで実例として示されるものであり、もちろんこれらに限定されるものではない。さらに溶剤、膨潤剤は、単独での使用であっても併用であっても良い。

【 0 0 4 2 】

次に本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの製造法について、具体例を説明するが、この製造法に限定されるものではない。

【 0 0 4 3 】

本発明に用いるポリエステル原料をホッパードライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度で溶融しフィルム状に押し出す。押し出しに際してはTダイ法、チューブラー法等、既存の任意の方法を採用して構わない。押し出し後、急冷して未延伸フィルムを得る。

【 0 0 4 4 】

次に、得られた未延伸フィルムを、ポリエステルの $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ 以上、ポリエステルの $T_g + 15^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で、横方向（押し出し方向に対して直交する方向）に3.0倍以上、好ましくは3.5倍以上延伸する。

【 0 0 4 5 】

次に、必要により、70～100℃の温度で熱処理して、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。

【 0 0 4 6 】

延伸の方法は、テンターでの横1軸延伸のみでなく、付加的に縦方向に延伸し2軸延伸することも可能である。このような2軸延伸は、逐次2軸延伸法、同時2軸延伸法のいずれの方法によってもよく、さらに必要に応じて、縦方向または横方向に再延伸を行ってもよい。

【 0 0 4 7 】

なお、本発明の目的を達成するには、主収縮方向としては横方向が実用的であるので、以上では、主収縮方向が横方向である場合の製膜法の例を示したが、主収縮方向を縦方向とする場合も、上記方法における延伸方向を90度変えるほか

は、上記方法の操作に準じて製膜することができる。

【 0 0 4 8 】

本発明では、ポリエステルから得られた未延伸フィルムを、 $T_g - 5^{\circ}\text{C}$ 以上、 $T_g + 15^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で延伸することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

$T_g - 5^{\circ}\text{C}$ 未満の温度で延伸した場合、本発明の構成要件である熱収縮率を得にくいばかりでなく、得られたフィルムの透明性が悪化するため好ましくない。

【 0 0 5 0 】

又、 $T_g + 15^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で延伸した場合、得られたフィルムは高速装着時のフィルム腰が不十分であり、かつフィルムの厚みむらが著しく損なわれるため好ましくない。

【 0 0 5 1 】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、フィルムの厚みから、厚み分布 $= ((\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}) \times 100 (\%)$ の式で算出されたフィルムの厚み分布が 6 % 以下であることが好ましい。さらに好ましくは、5 % 以下である。

【 0 0 5 2 】

厚み分布が 6 % 以下のフィルムは、例えば収縮仕上り性評価時に実施する 3 色印刷で、色の重ね合せが容易であるのに対し、6 % を越えたフィルムは色の重ね合せの点で好ましくない。

【 0 0 5 3 】

熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させるためには、テンターを用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って実施される予備加熱工程では、熱伝達係数が $0.0013 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以下となるよう低風速で所定のフィルム温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【 0 0 5 4 】

また、延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、巾方向のフィルム温度斑を小さくするためには、延伸工程の熱伝達係数は $0.0009 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは $0.0011 \sim 0.0017 \text{ カロリー} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$

c・℃の条件がよい。

【0055】

予備加熱工程の熱伝達係数が 0.0013 カロリー／ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ を越える場合、また、延伸工程での熱伝達係数が 0.0009 カロリー／ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 未満の場合、厚み分布が均一になりにくく、得られたフィルムを多色印刷加工する際、多色の重ね合せで図柄のずれが起こり好ましくない。

【0056】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

【0057】

本発明のフィルムの評価方法は下記の通りである。

(1) 熱収縮率

フィルムを $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ の正方形に裁断し、所定温度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温水中において、無荷重状態で所定時間処理して熱収縮させた後、フィルムの縦および横方向の寸法を測定し、下記(式1)に従いそれぞれ熱収縮率を求めた。該熱収縮率の大きい方向を主収縮方向とした。

【0058】

熱収縮率 = ((収縮前の長さ - 収縮後の長さ) / 収縮前の長さ) $\times 100$ (%)
(式1)

【0059】

(2) 接着部(背張り部)保持率

熱収縮性フィルムを、チューブ成形装置にかけ、フィルムの端の片方の片面に、1, 3-ジオキソランを 2 mm 幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて端を重ね合わせて接着し、チューブ状体に加工した。これを切断して、図1(a)に示すような折り径 87 mm 、長さ 53 mm のラベル1を作製した。図1(b)に示すように、該ラベル1を直径 46 mm の金属円柱2に被せて、 200°C 、2秒間の条件で熱収縮させ、接着部3の状態、強度を評価した(測定数 = 200)。図1(b)における寸法 L_1 は 47 mm 、 L_2 は 6 mm であり、接着部3の幅寸法は5

mmである。評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。下記（式 2）に従い、接着部（背張り部）保持率を求めた。

【0 0 6 0】

収縮後に、接着部の上部 3 a、下部 3 b、または全体に、はがれが発生した場合、または収縮後に、接着部の上部 3 a、下部 3 b が、手でかるくはがせた場合：不良

上記でない場合：良

接着部（背張り部）保持率＝（（測定数－不良個数）／測定数）×100（％）
（式 2）

図 2（a）は、ラベル下部に、はがれが発生した状態を示す。

【0 0 6 1】

図 2（b）は、ラベル上部に、はがれが発生した状態を示す。

【0 0 6 2】

（3）プリフォーム仕上がり性

上記（2）で評価した収縮後のラベルについて、接着部を含むラベル全体の収縮性、仕上り性を評価した（測定数＝200）。評価は目視で行い、基準は下記の通りとした。

【0 0 6 3】

シワ、飛び上がり、収縮不足の何れも未発生：○

シワ、飛び上がり、または収縮不足が発生：×

図 2（c）は、飛び上がりが発生した状態を示す。

【0 0 6 4】

図 2（d）は、シワが発生した状態を示す。

【0 0 6 5】

図 2（e）は、収縮不足が発生した状態を示す。

【0 0 6 6】

（4）プリフォーム後収縮率

上記（2）で評価した収縮後のラベルについて、この収縮後のラベルを、接着部（背張り部）を切り落とし、ラベルの主収縮方向 100 mm×主収縮方向と直

交する方向 40 mm の寸法に裁断し、 $80 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ の温水中において、無荷重状態で 5 秒間処理して熱収縮させた後、ラベルの主収縮方向と直交する方向の長さを測定し、下記（式 3）に従いプリフォーム後収縮率を求めた。

【0067】

プリフォーム後収縮率 = $\left(\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ} \right) / \text{収縮前の長さ}$
 $\times 100 (\%)$ (式 3)

【0068】

(5) T_g (ガラス転移点)

セイコー電子工業 (株) 製の DSC (型式: DSC 220) を用いて、未延伸フィルム 10 mg を、 -40°C から 120°C まで、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し、得られた吸熱曲線より求めた。吸熱曲線の変曲点の前後に接線を引き、その交点を T_g (ガラス転移点) とした。

【0069】

(6) フィルムヘーズ

日本電飾工業 (株) 製 1001 DP を用い、JIS K 7105 に準じ測定した。

【0070】

実施例に用いたポリエステルは以下の通りである。

【0071】

ポリエステル A : ポリエチレンテレフタレート (極限粘度 (IV) 0.75 dl/g)

ポリエステル B : テレフタル酸 100 モル% と、エチレングリコール 70 モル%、ネオペンチルグリコール 30 モル% とからなるポリエステル (IV 0.72 dl/g)

ポリエステル C : ポリブチレンテレフタレート (IV 1.20 dl/g)

ポリエステル D : テレフタル酸 100 モル% と、ブタンジオール 85 モル%、ポリテトラメチレングリコール (分子量 1000) 15 モル% とからなるポリエステル (IV 1.50 dl/g)

ポリエステル E : ポリエステル C 70 重量% と、 ϵ -カプロラクトン 30 重量

%の共重合ポリエステルからなるポリエステルエラストマー（還元粘度（ η_{sp}/c ）1.30dl/g）

【0072】

（実施例1）

ポリエステルA 36重量%、ポリエステルB 49重量%、およびポリエステルE 15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0073】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0074】

（実施例2）

ポリエステルA 36重量%、ポリエステルB 49重量%、およびポリエステルE 15重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0075】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に70℃で4.0倍延伸し、厚み50 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【0076】

（実施例3）

ポリエステルA 26重量%、ポリエステルB 54重量%、およびポリエステルE 20重量%を混合したポリエステル組成物を、280℃で溶融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【0077】

該未延伸フィルムを用い、フィルム温度が80℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に65℃で4.0倍延伸し、厚み50 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【 0 0 7 8 】

(実施例 4)

ポリエステル A 2 6 重量%、ポリエステル B 5 4 重量%、およびポリエステル E 2 0 重量%を混合したポリエステル組成物を、2 8 0℃で溶融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【 0 0 7 9 】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が8 0℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に7 0℃で4. 0 倍延伸し、厚み5 0 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【 0 0 8 0 】

(比較例 1)

ポリエステル A 2 6 重量%、ポリエステル B 4 5 重量%、ポリエステル C 2 4 重量%およびポリエステル D 5 重量%を混合したポリエステル組成物を、2 8 0℃で溶融しTダイから押し出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

【 0 0 8 1 】

該未延伸フィルムを、フィルム温度が8 0℃になるまで予備加熱した後、テンターで横方向に6 8℃で4. 0 倍延伸し、厚み5 0 μ mの熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 で得られたフィルムの評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	原料系					製造条件		乾燥率、5 秒		背張り部 保持率(%)	アクリル 仕上り性	アクリル後 収縮率(%)	フィルム後 (%)
	ポリエチレン A	ポリエチレン B	ポリエチレン C	ポリエチレン D	ポリエチレン E	延伸温度	延伸倍率	70℃	95℃				
実施例 1	36	49	0	0	15	65	4.0	30.0	68.0	95.0	○	20.0	8
2	36	49	0	0	15	70	4.0	23.0	68.0	97.0	○	16.0	7
3	26	54	0	0	20	65	4.0	35.0	67.0	98.0	○	22.0	5
4	26	54	0	0	20	70	4.0	27.0	61.0	99.5	○	18.0	4
比較例 1	26	45	24	5	0	68	4.0	30.0	65.0	90.0	○	20.0	13

ポリエチレン A: TPA//EG=100//100 (mol%)
 ポリエチレン B: TPA//EG/NPG=100//70/30 (mol%)
 ポリエチレン C: TPA//BD=100//100 (mol%)
 ポリエチレン D: TPA//BD/PTMG (分子量1000) =100//85/15 (mol%)
 ポリエチレン E: ポリエチレン C/α-カプロラク톤=70/30 (wt%) の共重合ポリエチレン

TPA: テレフタル酸
 EG: エチレングリコール
 NPG: ネオペンチルグリコール
 BD: ブタンジオール
 PTMG: ポリテトラメチレングリコール

【0084】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 4 で得られたフィルムはいずれもそれぞれ

れのフィルムから作成したラベルの接着部（背張り部）の保持率が高く良好であった。また、ラベルの収縮仕上がり性も良好であった。また、実施例 1～4 で得られたフィルムは、フィルムヘーズが低く、透明性が良好なものであった。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは高品質で実用性が高く、特にキャップシール用ラベル収縮ラベル用として好適である。

【0085】

一方、比較例 1 で得られた熱収縮性フィルムは、このフィルムから作成したラベルの接着部（背張り部）の保持率が劣っていた。また、比較例 1 で得られたフィルムは、フィルムヘーズが高く、透明性に劣っていた。このように比較例で得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは品質が劣り、実用性が低いものであった。

【0086】

【発明の効果】

本発明によれば、ラベル用、特にボトル容器などのキャップシール用のラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

【0087】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、キャップシール用のラベルとして使用する場合、収縮による接着部（背張り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み及び飛び上がりの発生が極めて少ない良好な仕上がり性が可能であり、キャップシール用のラベル用途として極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は、熱収縮性フィルムを筒状に丸めて端部どうしを接着しチューブ状体を作成し、これを切断して作成したラベル（a）および該ラベルを金属円柱に被せたもの（b）を示す。

【図 2】

図 2 は、収縮後のラベルの状態（プリフォーム仕上がり性）を示す。

【符号の説明】

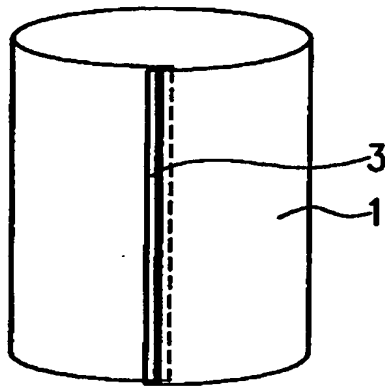
1 ラベル

- 2 金属円柱
- 3 接着部
- 3 a 接着部の上部
- 3 b 接着部の下部

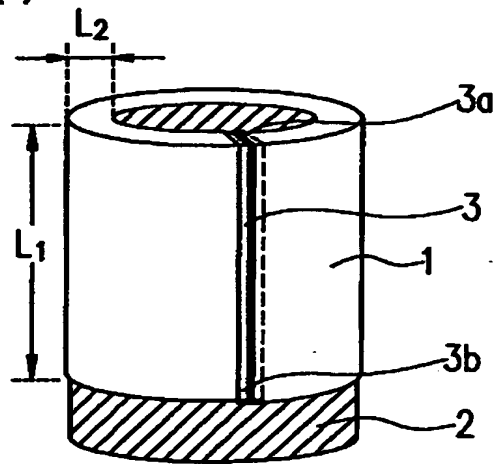
【書類名】 図面

【図 1】

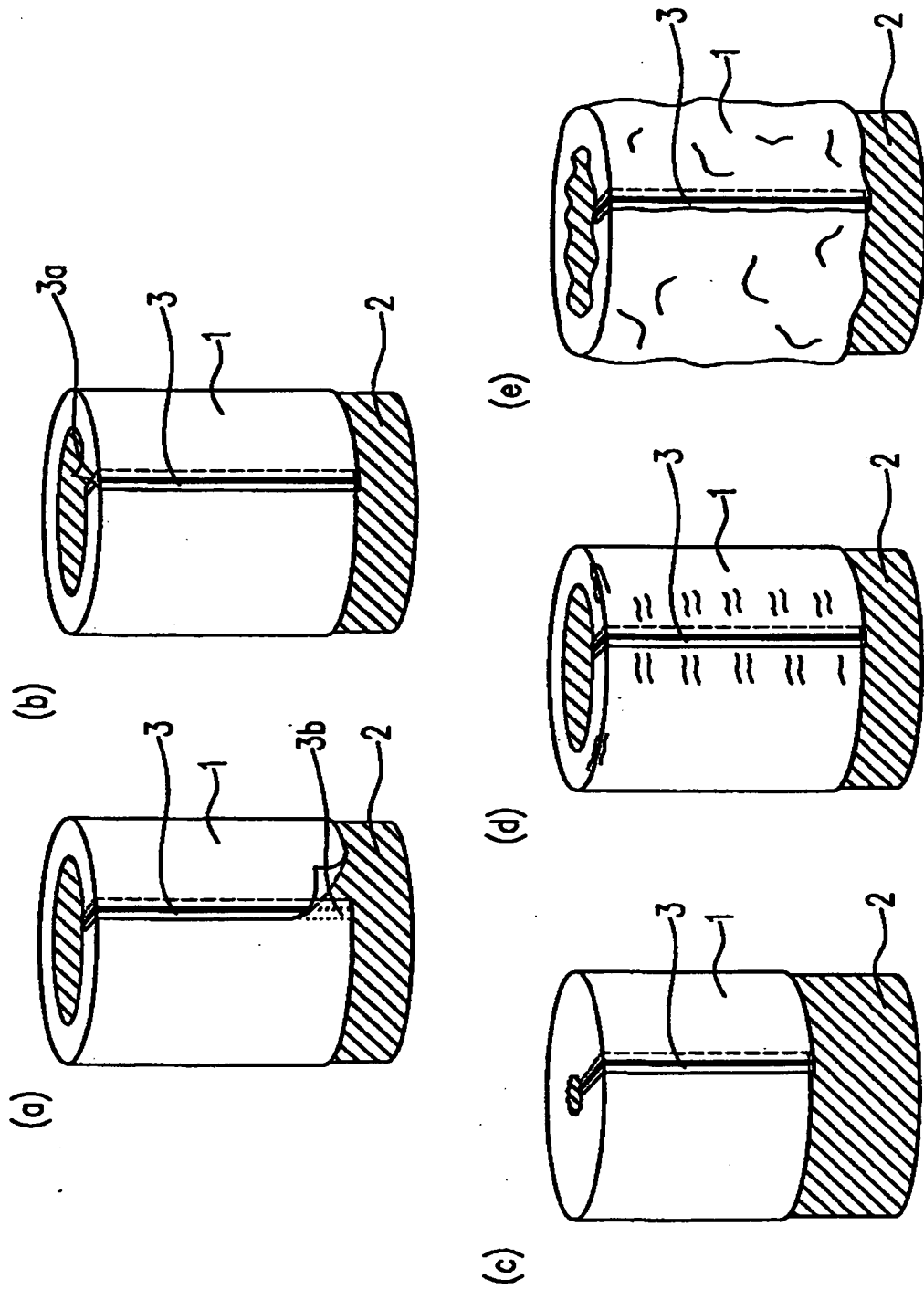
(a)



(b)



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】 本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、ボトル容器などのキャップシール用ラベル用に好適な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

【課題】 キャップシール用ラベル用に使用する場合、収縮による接着部（背張り部）の保持率が高く、収縮によるシワ、収縮斑、歪み、飛び上りの発生が極めて少ない熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供すること。

【解決手段】 ポリエステル系フィルムの温湯収縮率が、主収縮方向において、処理温度 7 0℃・処理時間 5 秒で 1 0～4 0％であり、9 5℃・5 秒で 5 0％以上であり、主収縮方向と直交する方向において、9 5℃・5 秒で 1 0％以下であり、かつ該フィルムから形成した接着部を有するラベルの収縮後の接着部の保持率が 9 5％以上であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日 1990年 8月10日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名 東洋紡績株式会社